

8/5/1

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010383459

WPI Acc No: 95-284773/199538

XRAM Acc No: C95-128516

**Covalent-nucleophilic self-curing systems - contain polymerisable and hydrolytically condensable organosilicon cpds. etc. and amine cpds.**

Patent Assignee: FRAUNHOFER GES FOERDERUNG ANGEWANDTEN (FRAU )

Inventor: STORCH W; WOLTER H

Number of Countries: 013 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
✓ EP 668326	A2	19950823	EP 95100809	A	19950121	C08L-083/06	199538 B
DE 4405261	A1	19950824	DE 4405261	A	19940218	C08G-077/04	199539
EP 668326	A3	19960501	EP 95100809	A	19950121	C08L-083/06	199626
US 5919885	A	19990706	US 95391691	A	19950221	C08G-077/20	199933
			US 97967754	A	19971110		

Priority Applications (No Type Date): DE 4405261 A 19940218

Cited Patents: DE 4011044; DE 4125201; EP 230342; EP 451709; US 4579782; US 4698406

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
--------	------	-----	----	--------------	-------------	--------

EP 668326	A2	G	22			
-----------	----	---	----	--	--	--

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK FR GB IT LI LU NL SE

DE 4405261	A1	18
------------	----	----

US 5919885	A	Cont of	US 95391691
------------	---	---------	-------------

Abstract (Basic): EP 668326 A

Covalent-nucleophilic self-hardening systems (A) based on polymerisable and hydrolytically condensable and/or condensed Si cpds. consist of components 1 and 2 which opt. contain normal additives and fillers and opt. other copolymerisable monomers and/or oligomers and/or other hydrolytically condensable and/or condensed cpds. of Si and opt. of Al, Ti, Zr, B, P, Sn, Pb, transition metals, lanthanides or actinides. Component 1 contains Si cpd(s). of formula (I), opt. in (pre)condensed form:  $(\text{XaRbSi}(\text{R}'\text{A})_{\text{c}(4-\text{a}-\text{b}))_{\text{x}}\text{B}(\text{I})$ . A = O, S, PR'', POR'', NHCOO or NHCONR''; B = organic residue derived from a cpd. B' with at least one (for c = 1 and A = NHCOO or NHCONR'') or at least 2 C=C double bonds and 5-50 atoms; R = alkyl, alkenyl, aryl, aralkyl or alkaryl; R' = alkylene, arylene or alkylene-arylene; R'' = H, alkyl or aryl; X = H, halo, OH, alkoxy, acyloxy, alkylcarbonyl, alkoxy carbonyl or NR''<sub>2</sub>; a = 1, 2 or 3; b = 0, 1 or 2; c = 0 or 1; x = a no. corresp. to the max. no. of double bonds in cpd. B' minus 1 or equal to the no. of double bonds in B' when c = 1 and A = NHCOO or NHCONR'' (the above alkyl or alkenyl gps. are opt. substd. linear, branched or cyclic gps. with 1 or 2 to 20C atoms, aryl = opt. substd. phenyl, naphthyl or biphenyl and the other gps. are derived from these). Component 2 contains cpd(s). with at least one substd. and/or unsubstd. amino gp.

USE - Used as casting cpds., adhesives, sealants, coating materials, in moulding processes, for the prodn. of fillers, as composites or binders, in modelling and bonding techniques and for the prodn. of fibres and films (claimed).

ADVANTAGE - Provides self-curing systems with non-toxic activators which are easy to handle and universally applicable, with very flexible working times for different applications (see above); these system can also be mixed with various additives and fillers and with other heat- or UV-cured systems, etc.

(Dwg.0/0)

Title Terms: COVALENT; NUCLEOPHILE; SELF; CURE; SYSTEM; CONTAIN; POLYMERISE; HYDROLYSIS; CONDENSATION; COMPOUND; AMINE; COMPOUND

Derwent Class: A26; E11; F01; G02; G03

International Patent Class (Main): C08G-077/04; C08G-077/20; C08L-083/06

International Patent Class (Additional): A61L-027/00; C08G-079/00;

C08L-083/04; C08L-083/08; C09B-069/10; C09D-183/04; C09J-183/04;



C09K-003/10; D01F-006/76  
File Segment: CPI



93,30457-15C



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 668 326 A2**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 95100809.3

51 Int. Cl.<sup>6</sup>: C08L 83/06, C08L 83/08

22 Anmeldetag: 21.01.95

30 Priorität: 18.02.94 DE 4405261

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
23.08.95 Patentblatt 95/34

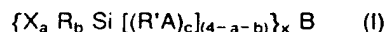
84 Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK FR GB IT LI LU NL SE

71 Anmelder: **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT  
ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN  
FORSCHUNG E.V.**  
Leonrodstrasse 54  
D-80636 München (DE)

72 Erfinder: Wolter, Herbert, Dr.  
Steinstrasse 21  
D-97950 Grossrinderfeld-Gerchsheim (DE)  
Erfinder: Storch, Werner  
Klingenweg 36  
D-97080 Würzburg (DE)

54 **Kovalent-nucleophil selbsthärtende Systeme.**

57 Beschrieben werden kovalent-nucleophil selbsthärtende Systeme auf der Basis polymerisierbarer und hydrolytisch kondensierbarer bzw. kondensierter Siliciumverbindungen, die aus zwei Komponenten bestehen, die gegebenenfalls übliche Additive und/oder Füllstoffe und gegebenenfalls weitere copolymerisierbare Monomere und/oder Oligomere und/oder weitere hydrolytisch kondensierbare und/oder kondensierte Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente aus der Gruppe Al, Ti, Zr, B, P, Sn, Pb, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und der Actiniden enthalten. Die eine Komponente enthält eine oder mehrere Siliciumverbindungen der Formel I, gegebenenfalls in (vor)kondensierter Form,



und die andere Komponente enthält eine oder mehrere Verbindungen mit mindestens einer substituierten und/oder unsubstituierten Aminogruppe. Insbesondere werden kovalent-nucleophil selbsthärtende Systeme auf der Basis von Acrylaten und/oder Methacrylaten beschrieben. Ferner wird die Herstellung dieser Systeme sowie deren Verwendung beschrieben.

EP 0 668 326 A2

Die Erfindung betrifft kovalent-nucleophil selbsthärtende Systeme auf der Basis polymerisierbarer und hydrolytisch kondensierbarer bzw. kondensierter Siliciumverbindungen. Die erfindungsgemäßen Systeme bestehen aus zwei Komponenten, einer Komponente 1 und einer Komponente 2 die gegebenenfalls übliche Additive und/oder Füllstoffe und gegebenenfalls weitere copolymerisierbare Monomere und/oder Oligomere und/oder weitere hydrolytisch kondensierbare und/oder kondensierte Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente aus der Gruppe Al, Ti, Zr, B, P, Sn, Pb, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und der Actiniden enthalten. Ferner betrifft die Erfindung die Herstellung dieser Systeme sowie deren Verwendung. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung kovalent-nucleophil selbsthärtende Systeme auf der Basis von Acrylaten und/oder Methacrylaten, deren Herstellung sowie deren Verwendung.

Selbsthärtende Kunststoffe sind seit langem in großer Zahl bekannt. Derartige Systeme finden für die verschiedensten Zwecke Verwendung, z.B. als Vergußmassen, Klebstoffe, Dichtungsmassen, Beschichtungsmassen, in Formgebungsverfahren, zur Füllstoffherstellung, als Komposit oder Bindemittel, in der Abform- und Verbindungstechnik und zur Herstellung von Fasern oder Folien etc. Aufgrund dieser vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten besteht aber auch ein ständiges Bedürfnis nach Modifizierung der bereits bekannten Systeme, zum einen um dadurch neue Anwendungsgebiete zu erschließen, und zum anderen, um deren Eigenschaften für bestimmte Verwendungszwecke noch weiter zu optimieren.

Selbsthärtende Systeme bestehen aus einer oder mehreren Komponenten und enthalten u.a. reaktive Monomere, die durch verschiedene Starter/Aktivator-Systeme polymerisieren und damit härten. Bei Zweikomponentenmaterialien z.B. enthält die eine Komponente einen Aktivator, die zweite Komponente einen Starter, und beim Zusammengeben und Vermischen der beiden Komponenten polymerisieren die reaktiven Monomere und das System härtet aus. Als reaktive Monomere werden z.B. verschiedenartig strukturierte Acrylate bzw. Methacrylate eingesetzt, als Aktivatoren z.B. aromatische Amine wie N,N-Dimethyl-p-toluidin, und als Starter z.B. Dibenzoylperoxid (DBP). Hier handelt es sich dann um eine radikalische Polymerisation und Härtung. Es sind noch weitere Initiator/Aktivator-Systeme bekannt.

Als übliche Additive werden den selbsthärtenden Systemen z.B. Pigmente, Stabilisatoren, Weichmacher oder Schlagzähigkeitsverbesserer zugesetzt, sowie Füllstoffe der verschiedensten Art.

Ein entscheidender Nachteil der selbsthärtenden Systeme auf der Basis von Acrylaten oder Methacrylaten ist in den Methacrylat- und Acrylatmonomeren zu sehen. Vorallem niedermolekulare Acrylat- und Methacrylatmonomere verüben neben einer starken Geruchsbelästigung oft eine akute toxische Wirkung.

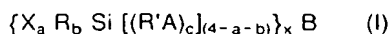
Ein weiterer großer Nachteil der selbsthärtenden Systeme nach dem Stand der Technik besteht darin, daß bei der Verwendung von Aminen als Aktivatoren diese nach der Härtung im System noch vorhanden und beweglich sind, was zu großen toxikologischen Problemen führt und insbesondere eine Anwendung der selbsthärtenden Systeme im medizinischen Bereich nahezu ausschließt.

Aufgrund der mannigfaltigen Einsatzmöglichkeiten von selbsthärtenden Systemen, verbunden mit den verschiedenartigsten Anforderungen an diese ist immer Raum für neue Entwicklungen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, weitere selbsthärtende Systeme zur Verfügung zu stellen. Diese Systeme sollen universell einsetzbar und leicht zu handhaben sein und sie sollen flexibel in der Verarbeitungs- bzw. Applikationszeit sein, d.h. einstellbare Härtungszeiten zwischen einer und ca. 30 Minuten aufweisen. So sollen z.B. selbsthärtende Systeme für Verklebungen schnell und solche für die Herstellung von Formkörpern langsam härten. Ferner sollen diese Systeme mit Additiven und Füllstoffen versehen werden können und sie sollen mit thermisch und/oder UV-härtbaren Systemen bzw. Komponenten in weiten Bereichen mischbar sein. Außerdem sollen diese Systeme in ein organisch-anorganisches Netzwerk eingebaut werden können, und die Bestandteile des Systems, insbesondere die reaktiven Monomere, sollen toxikologisch unbedenklich sein.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung solcher selbsthärtenden Systeme, die mit toxikologisch unbedenklichen Aktivatoren härtbar sind, so daß ein Einsatz dieser Systeme im medizinischen Bereich möglich wird.

Diese Aufgabe wird durch kovalent-nucleophil selbsthärtende Systeme auf der Basis polymerisierbarer und hydrolytisch kondensierbarer und/oder hydrolytisch kondensierter Siliciumverbindungen gelöst. Die erfindungsgemäßen kovalentnucleophil selbsthärtenden Systeme bestehen aus zwei Komponenten, aus einer Komponente 1 und einer Komponente 2 die gegebenenfalls übliche Additive und/oder Füllstoffe und gegebenenfalls weitere copolymerisierbare Monomere und/oder Oligomere und/oder weitere hydrolytisch kondensierbare und/oder kondensierte Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente aus der Gruppe Al, Ti, Zr, B, P, Sn, Pb, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und der Actiniden enthalten. Desweiteren enthält die Komponente 1 eine oder mehrere Siliciumverbindungen der Formel I, gegebenenfalls in (vor)kondensierter Form,



in der die Reste und Indices gleich oder verschieden sind und

- A gleich O, S, PR'', POR'', NHC(O)O oder NHC(O)NR'' bedeutet,  
 B ein geradkettiger oder verzweigter organischer Rest ist, der sich von einer Verbindung B' mit  
 5 mindestens einer (für c = 1 und A = NHC(O)O oder NHC(O)NR'') bzw. mindestens zwei C=C-Doppelbindungen und 5 bis 50 Kohlenstoffatomen ableitet,  
 R gleich Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,  
 R' gleich Alkyl, Aryl oder Alkylarylen,  
 R'' gleich Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,  
 10 X gleich Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR''<sub>2</sub> ist, mit  
 a gleich 1, 2 oder 3,  
 b gleich 0, 1 oder 2,  
 c gleich 0 oder 1, und  
 15 x gleich einer ganzen Zahl, deren Maximalwert der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B' minus 1 entspricht, bzw. gleich der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B' ist, wenn c = 1 und A für NHC(O)O oder NHC(O)NR'' steht,

wobei die obigen Alkyl- bzw. Alkenylreste gegebenenfalls substituierte geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 1 bzw. 2 bis 20 Kohlenstoffatomen sind, Aryl für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl steht und sich die obigen Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylcarbonyl-, Alkoxycarbonyl-, Alkylaryl-, Arylalkyl-, Arylen-, Alkyl- und Alkylarylreste von den oben definierten Alkyl- und Arylresten ableiten,  
 20 und die Komponente 2 enthält eine oder mehrere Verbindungen mit mindestens einer substituierten und/oder unsubstituierten Aminogruppe.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß sich die Silane der Formel I ganz hervorragend zum Einsatz als reaktive Monomere in kovalent-nucleophil selbsthärtenden Systemen eignen. Die C=C-Doppelbindungen der silangebundenen Reste B ermöglichen nach Zusatz von Verbindungen mit Aminogruppen über eine organische, ionische Polyaddition eine schnelle Härtung, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit, d.h. die Härtungszeit, über die Reaktivität der C=C-Doppelbindung (Methacrylat ↔ Acrylat) und/oder über  
 30 die Reaktivität der Amine, d.h. durch deren Substitution (z.B. primär ↔ sekundär, aliphatisch ↔ aromatisch), gesteuert werden kann. Desweiteren kann die Härtungszeit auch über die Anzahl der vernetzbaren Komponenten bzw. der vernetzbaren Gruppen, z.B. der Acrylatgruppen, und/oder über die Anzahl der Aminogruppen gesteuert werden. Somit ist es möglich, die erfindungsgemäßen Systeme sowohl für die Herstellung von Formkörpern einzusetzen, wo lange Härtungszeiten erwünscht sind, als auch für Verklebungen, wo eine schnelle Härtung gefordert wird. Damit bergen die erfindungsgemäßen Systeme ein reichhaltiges Variationspotential bzgl. ihrer Anwendung.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Systeme besteht darin, daß die Silylalkoxygruppen der Silane der Formel I die Möglichkeit bieten, nach den Prinzipien des Sol-Gel-Verfahrens ein anorganisches Netzwerk aufzubauen, wobei in dieses Netzwerk weitere anorganisch vernetzende Komponenten eingebaut werden können, so daß dieses in weiten Bereichen variierbar ist und einfach und universell den Erfordernissen des jeweiligen Anwendungsfalles angepaßt werden kann.

Desweiteren besteht ein Vorteil der erfindungsgemäßen Systeme darin, daß über die Silylalkoxygruppen sowie über die C=C-Doppelbindungen der Silane der Formel I ein organisch-anorganisches Netzwerk aufgebaut wird, das ebenfalls in weiten Bereichen variierbar ist und ebenfalls einfach und universell den Erfordernissen des jeweiligen Anwendungsfalles angepaßt werden kann. So können z.B. weitere copolymerisierbare, selbsthärtende sowie thermisch und/oder UV-härtbare Monomere den erfindungsgemäßen Systemen zugesetzt werden, um damit deren chemische und physikalische Eigenschaften den Anforderungen des jeweiligen Anwendungsfalles anzupassen.

Mit den erfindungsgemäßen, kovalent-nucleophil selbsthärtenden Systemen werden Materialien zur Verfügung gestellt, die die Herstellung von anorganisch-organischen Verbundpolymeren mit den unterschiedlichsten Eigenschaften ermöglichen. Diese unterschiedlichen Eigenschaften sind z.B. über die strukturellen Verhältnisse innerhalb der eingesetzten Silane der Formel I einstellbar, durch die strukturellen Verhältnisse innerhalb der eingesetzten Amine, sowie durch die strukturellen Verhältnisse der copolymerisierbaren Monomere bzw. der weiteren cohydrolysierbaren Komponenten.

Die erfindungsgemäßen, kovalent-nucleophil selbsthärtenden Systeme können entweder als solche oder in Form von Lösungen in der Verbindungstechnik (z.B. von optisch-elektronischen Bauteilen) als Kleber bzw. Haftvermittler für die verschiedensten Substrate eingesetzt werden, ferner zur Oberflächenversiegelung konventioneller Composite, als Klebstoffe, Composite, Bulkmaterialien, als Verguß-, Dichtungs- und

Beschichtungsmassen oder in Formgebungsverfahren bzw. in der Abformtechnik (z.B. in der Replikatechnik). Desweiteren können die erfindungsgemäßen Systeme zur Herstellung von Fasern, Folien oder Füllstoffen eingesetzt werden. Ferner wird beim Einsatz von reaktiven Acrylat- bzw. Methacrylatgruppen eine schnelle und vollständige Härtung ermöglicht, wobei die Härtungszeiten über deren Anzahl und deren

5 Reaktivität gesteuert werden kann. Desweiteren ist eine Kombination von Selbsthärtung mit z.B. photoinduzierter bzw. thermischer Härtung möglich.

Ein weiterer großer Vorteil der erfindungsgemäßen, selbsthärtenden Systeme gegenüber dem Stand der Technik besteht darin, daß polymerisierbare, toxische Monomeren, z.B. toxische Acrylate oder Methacrylate, fest an die Silane der Formel I gebunden und dadurch fest in das anorganisch-organische Netzwerk eingebettet sind, so daß selbst im Falle einer unvollständigen Polymerisation nach der Härtung keine freien

10 Monomere vorliegen können. Bei den selbsthärtenden Systemen nach dem Stand der Technik auf der Basis von Acrylaten bzw. Methacrylaten besteht indes immer die Gefahr, daß nach der Härtung aufgrund einer unvollständigen Polymerisation noch freie Monomere vorliegen, die zu erheblichen toxischen Problemen führen können.

15 Deshalb besteht die Möglichkeit, die erfindungsgemäßen Systeme auch im medizinischen Bereich einzusetzen. Eine mögliche Anwendung ist z.B. die Verwendung als Intraokularlinsen-Füllmaterial bei der Bekämpfung von Katarakt und anderen Augenkrankheiten. Bezüglich näherer Einzelheiten hierzu wird auf die DE 3927 667 A1 verwiesen.

Die Silane der Formel I sind über die Reste B polymerisierbar, bzw. addierbar, und über die Reste X hydrolysierbar. Über die hydrolysierbaren Gruppen kann ein anorganisches Netzwerk mit Si-O-Si-Einheiten aufgebaut werden, während die im Rest B enthaltenen Doppelbindungen unter Aufbau eines organischen

20 Netzwerkes polymerisieren bzw. mit den Aminen der Komponente 2 eine Polyaddition eingehen.

Die Alkylreste sind z.B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 1 bis 20, insbesondere mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise niedere Alkylreste mit 1 bis 6, besonders bevorzugt mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Spezielle Beispiele sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, 2-Ethylhexyl, Dodecyl und Octadecyl.

25

Die Alkenylreste sind z.B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 2 bis 20, bevorzugt mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise niedere Alkenylreste mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Vinyl, Allyl und 2-Butenyl.

Bevorzugte Arylreste sind Phenyl, Biphenyl und Naphthyl. Die Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylamino-, Dialkylamino-, Alkylcarbonyl-, Alkoxycarbonyl-, Arylalkyl-, Alkylaryl-, Alkyl- und Alkylenarylenreste leiten sich vorzugsweise von den oben genannten Alkyl- und Arylresten ab. Spezielle Beispiele sind Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propoxy, n-, i-, s- und t-Butoxy, Monomethylamino, Monoethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, N-Ethylanilino, Acetyloxy, Propionyloxy, Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl,

30 Benzyl, 2-Phenylethyl und Toly. 35

Die genannten Reste können gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten tragen, z.B. Halogen, Alkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxy, Aryl, Aryloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Furfuryl, Tetrahydrofurfuryl, Amino, Monoalkylamino, Dialkylamino, Trialkylammonium, Amido, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Mercapto, Cyano, Isocyanato, Nitro, Epoxy, SO<sub>3</sub>H oder PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>.

Unter den Halogenen sind Fluor, Chlor und Brom und insbesondere Chlor bevorzugt.

Für a ≥ 2 bzw. b = 2 können die Reste X und R jeweils die selbe oder eine unterschiedliche Bedeutung haben.

In bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen, selbsthärtenden Systeme sind die Reste X, R, R', A, a, b, c und x in der allgemeinen Formel I wie folgt definiert:

- 45 X : (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, insbesondere Methoxy und Ethoxy; oder Halogen, insbesondere Chlor;  
 R : (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, insbesondere Methyl und Ethyl;  
 R' : (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, insbesondere Methylen und Propylen;  
 A : O, S oder NHC(C)O, insbesondere S oder NHC(O)O;  
 a : 1, 2 oder 3;  
 50 c : 0 oder 1, vorzugsweise 1,  
 4-a-b : 0 für c = 0 und 1 für c = 1;  
 x : 1 oder 2.

Bei besonders bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Systeme ist in der allgemeinen Formel I die Struktureinheit mit dem Index x ausgewählt aus Triethoxysilyl, Methyl-diethoxysilyl, Methyl-dichlorsilyl, 3-Methyldimethoxysilyl-propylthio, 3-Triethoxysilyl-propylthio, Ethoxydimethylsilyl-methylthio, Methyl-diethoxysilyl-methylthio oder 3-Triethoxysilyl-propylurethan.

55

Der Rest B in der allgemeinen Formel I leitet sich ab von einer substituierten oder unsubstituierten Verbindung B' mit mindestens einer bzw. mit mindestens zwei C=C-Doppelbindungen, z.B. mit Vinyl-



Allyl-, Acryl- und/oder Methacrylgruppen, und mit 5 bis 50, vorzugsweise mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise leitet sich B ab von einer substituierten oder unsubstituierten Verbindung B' mit zwei oder mehreren Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen. Derartige Verbindungen werden im folgenden als (Meth)-Acrylate bezeichnet.

5 Falls die Verbindung B' substituiert ist, können die Substituenten unter den oben genannten Substituenten gewählt sein.

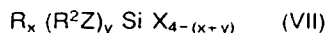
Bei weiteren bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Systeme werden Silane der allgemeinen Formel I eingesetzt, in der sich B von Acrylsäureestern von Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkandiolen, z.B. von Glycerin (z.B. Glycerindimethacrylat), Polyethylenglycolen, 10 Polypropylenglycolen oder von gegebenenfalls substituiertem und/oder alkoxyliertem Bisphenol A ableitet.

Nähere Einzelheiten und konkrete Beispiele für Silane der allgemeinen Formel I sowie deren Herstellung sind der EP 0451709 A2 und der DE 4011044 C2 zu entnehmen.

Neben den Silanen der Formel I können noch weitere hydrolytisch kondensierbare Verbindungen des Siliciums oder anderer Elemente aus der Gruppe Al, Ti, Zr, B, P, Sn, Pb, der Übergangsmetalle, der 15 Lanthaniden und der Actiniden, entweder als solche oder bereits in vorkondensierter Form, zur Herstellung der erfindungsgemäßen Systeme herangezogen werden.

Bevorzugt ist es, wenn mindestens 50 Mol-%, insbesondere mindestens 80 Mol-% und speziell mindestens 90 Mol-%, auf Basis monomerer Verbindungen, der zur Herstellung der erfindungsgemäßen Systeme herangezogenen Ausgangsmaterialien Siliciumverbindungen sind. Ebenso ist es bevorzugt, wenn 20 den erfindungsgemäßen Systemen mindestens 10 Mol-%, z.B. 25 bis 100 Mol-%, insbesondere 50 bis 100 Mol-% und speziell 75 bis 100 Mol-%, jeweils auf Basis monomerer Verbindungen, an einem oder mehreren der Silane der allgemeinen Formel I zugrunde liegen.

Unter den von Silanen der allgemeinen Formel I verschiedenen hydrolytisch kondensierbaren Siliciumverbindungen, die gegebenenfalls eingesetzt werden können, sind solche der allgemeinen Formel VII 25 bevorzugt.



in der die Reste R, R<sup>2</sup> und Z gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

- 30 R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,  
 R<sup>2</sup> = Alkylen oder Alkenylen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome oder NH-Gruppen unterbrochen sein können,  
 X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR''<sub>2</sub>,  
 mit R'' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,  
 35 Z = Halogen oder eine gegebenenfalls substituierte Amino-, Amid-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Mercapto-, Cyano-, Alkoxy-, Alkoxycarbonyl-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder Vinylgruppe,  
 x = 0, 1, 2, oder 3,  
 y = 0, 1, 2, oder 3, mit x + y = 1, 2 oder 3.

40 Silane der allgemeinen Formel VII sind entweder im Handel erhältlich oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen; vgl. W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße (1968). Im übrigen wird auf die deutschen Patente DE 4011044 C2 und DE 3407087 C2 verwiesen.

Die Alkylreste sind z.B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 1 bis 20, vorzugsweise mit 1 45 bis 10 Kohlenstoffatomen, und besonders bevorzugt sind niedere Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Spezielle Beispiele sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, i-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, 2-Ethylhexyl, Dodecyl und Octadecyl.

Die Alkenylreste sind z.B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 2 bis 20, vorzugsweise mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, und besonders bevorzugt sind niedere Alkenylreste mit 2 bis 6 Kohlenstoffato- 50 men, wie z.B. Vinyl, Allyl oder 2-Butenyl.

Bevorzugte Arylreste sind Phenyl, Biphenyl und Naphthyl. Die Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylcarbonyl-, Alkoxycarbonyl- und Aminoreste leiten sich vorzugsweise von den oben genannten Alkyl- und Arylresten ab. Spezielle Beispiele sind Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propoxy, n-, i-, s- und t-Butoxy, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, N-Ethylanilino, Acetyloxy, Propionyloxy, Methylcarbonyl, Ethyl- 55 carbonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Benzyl, 2-Phenylethyl und Toly.

Die genannten Reste können gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten tragen, z.B. Halogen, Alkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxy, Aryl, Aryloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Furfuryl, Tetrahydrofurfuryl, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Trialkylammonium, Amido, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Mercapto, Cyano.

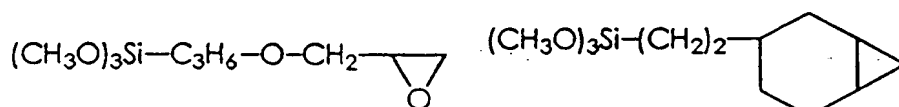
Isocyanato, Nitro, Epoxy,  $\text{SO}_3\text{H}$  und  $\text{PO}_4\text{H}_2$ .

Unter den Halogenen sind Fluor, Chlor und Brom bevorzugt.

Spezielle Beispiele für hydrolytisch kondensierbare Silane der allgemeinen Formel VII sind:

5  $\text{CH}_3\text{-Si-Cl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{-Si-(OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-Si-Cl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-Si-(OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH-Si-(OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH-Si-(OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{-Si-Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH-Si-(OOCCH}_3)_3$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-Si-Cl}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{-Si-(OC}_2\text{H}_5)_2$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{-Si-(OC}_2\text{H}_5)_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{-Si-Cl}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{-Si-Cl}$ ,  $(\text{t-C}_4\text{H}_9)(\text{CH}_3)_2\text{-Si-Cl}$ ,  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{-Si-C}_3\text{H}_6\text{-NH-C}_2\text{H}_4\text{-NH-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2$ ,  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{-Si-C}_3\text{H}_6\text{-SH}$ ,  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{-Si-C}_3\text{H}_6\text{-NH-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2$ ,  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{-Si-C}_3\text{H}_6\text{-Cl}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{-Si-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$ ,  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{-Si-C}_3\text{H}_6\text{-O-C(O)-C(CH}_3)_2=\text{CH}$ ,  $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2)\text{-Si-Cl}$ .

10



15

Desweiteren sind unter den von Silanen der allgemeinen Formel I verschiedenen hydrolytisch kondensierbaren Siliciumverbindungen, die gegebenenfalls eingesetzt werden können, solche der allgemeinen Formel VIII ebenfalls bevorzugt,

20  $\text{Y}_n \text{Si X}_m \text{R}_{4-(n+m)}$  (VIII)

in der die Reste X, Y und R gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

25 X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder  $\text{NR}''_2$ , mit  $\text{R}'' = \text{Wasserstoff, Alkyl oder Aryl}$ ,

Y = ein Substituent, der einen substituierten oder unsubstituierten 1,4,6-Trioxaspiro-[4,4]-nonan-Rest enthält,

n = 1, 2 oder 3,

m = 1, 2 oder 3, mit  $n+m \leq 4$ .

30

Die Silane der allgemeinen Formel VIII sind ebenso wie die Silane der allgemeinen Formel I hydrolysierbar und polymerisierbar und können wie die Silane der Formel I in ein organisch-anorganisches Netzwerk eingebaut werden. Ferner sind Silane der allgemeinen Formel VIII stabile Verbindungen, die im basischen Milieu hydrolysier- und kondensierbar sind, ohne daß der Spirokomplex vorzeitig geöffnet wird. Ferner bieten sie den großen Vorteil, daß durch ihren Zusatz das Schrumpfenverhalten der erfindungsgemäßen Systeme während der Härtung, d.h. während der Polymerisation so beeinflusst wird, daß keine oder nur eine geringe Schrumpfung auftritt und sogar eine Expansion möglich ist.

35

Die Reste X und R der allgemeinen Formel VIII sind wie in der allgemeinen Formel VII definiert. Nähere Einzelheiten und konkrete Beispiele für Silane der allgemeinen Formel VIII sowie deren Herstellung sind der DE 4125201 C1 zu entnehmen.

40

Unter den gegebenenfalls zur Herstellung der erfindungsgemäßen Systeme verwendeten hydrolysierbaren Aluminiumverbindungen sind diejenigen besonders bevorzugt, die die allgemeine Formel IX aufweisen,

$\text{AlR}^*_3$  (IX)

45

in der die Reste  $\text{R}^*$ , die gleich oder verschieden sind, ausgewählt sind aus Halogen, Alkoxy, Alkoxycarbonyl und Hydroxy. Hinsichtlich der näheren (bevorzugten) Definitionen dieser Reste kann auf die Ausführungen im Zusammenhang mit den geeigneten hydrolysierbaren Siliciumverbindungen verwiesen werden. Die soeben genannten Gruppen können ganz oder teilweise durch Chelatliganden (z.B. Acetylaceton oder Acetessigsäureester, Essigsäure) ersetzt sein.

50

Besonders bevorzugte Aluminiumverbindungen sind Aluminiumalkoxide und -halogenide. In diesem Zusammenhang können als konkrete Beispiele  $\text{Al(OCH}_3)_3$ ,  $\text{Al(OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Al(O-n-C}_3\text{H}_7)_3$ ,  $\text{Al(O-i-C}_3\text{H}_7)_3$ ,  $\text{Al(OC}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{Al(O-i-C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{Al(O-s-C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{AlCl(OH)}_2$  genannt werden. Bei Raumtemperatur flüssige Verbindungen, wie z.B. Aluminium-sek-butylat und Aluminium-isopropylat, werden besonders bevorzugt.

55

Geeignete hydrolysierbare Titan- und Zirkoniumverbindungen, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind solche der allgemeinen Formel X,

$\text{M X}_k \text{R}_l$  (X)

in der M Titan oder Zirkonium bedeutet, die Reste R und X gleich oder verschieden und wie im Falle der allgemeinen Formel I definiert sind. Dies gilt auch für die bevorzugten Bedeutungen. k stellt eine ganze Zahl von 1 bis 4 dar, insbesondere 2 bis 4, und l steht für 0, 1, 2 oder 3, vorzugsweise für 0, 1 oder 2. Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Verbindungen der Formel X um solche, in denen k gleich 4 ist.

Wie im Falle der obigen Al-Verbindungen können auch komplexierte Ti- oder Zr-Verbindungen eingesetzt werden. Zusätzliche bevorzugte Komplexbildner sind hier Acrylsäure und Methacrylsäure.

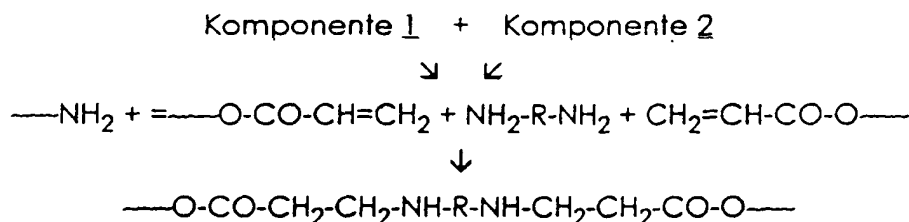
Konkrete Beispiele für einsetzbare Zr- und Ti-Verbindungen sind  $TiCl_4$ ,  $Ti(OC_2H_5)_4$ ,  $Ti(OC_3H_7)_4$ ,  $Ti(O-i-C_3H_7)_4$ ,  $Ti(OC_4H_9)_4$ ,  $Ti(2-ethylhexoxy)_4$ ,  $ZrCl_4$ ,  $Zr(OC_2H_5)_4$ ,  $Zr(OC_3H_7)_4$ ,  $Zr(O-i-C_3H_7)_4$ ,  $Zr(OC_4H_9)_4$ ,  $Zr(2-ethylhexoxy)_4$  und  $ZrOCl_2$ .

Weitere hydrolysierbare Verbindungen, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Systeme eingesetzt werden können, sind z.B. Bortrihalogenide und Borsäureester, wie z.B.  $BCl_3$ ,  $B(OCH_3)_3$  und  $B(OC_2H_5)_3$ , Zinn-tetrahalogenide und Zinn-tetraalkoxide, wie z.B.  $SnCl_4$  und  $Sn(OCH_3)_4$ , und Vanadylverbindungen, wie z.B.  $VOCl_3$  und  $VO(OCH_3)_3$ .

Durch den erfindungsgemäßen Einsatz von von Siliciumverbindungen verschiedenen hydrolysierbaren Verbindungen ist es möglich, Heteroatome in das anorganische Netzwerk einzubauen und damit die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Systeme den Anforderungen des jeweiligen Anwendungsfalles anzupassen, z.B. bzgl. der Röntgenopazität, der thermischen Ausdehnung etc..

Die Komponente 2 der erfindungsgemäßen Systeme enthält eine oder mehrere Verbindungen mit einer oder mehreren substituierten oder unsubstituierten Aminogruppen. Nach Vermischen der beiden Komponenten 1 und 2 wird die Härtung der erfindungsgemäßen Systeme durch einen organisch-ionischen Polyadditionsschritt eingeleitet, wobei die Aminogruppen an die C=C-Doppelbindungen der Reste B der Silane der allgemeinen Formel I addiert werden.

Enthält die Komponente 2 nur Verbindungen mit jeweils einer Aminogruppe, so handelt es sich hier, um eine Vernetzung zu gewährleisten, um primäre Aminogruppen. Es erfolgt eine Zweifachaddition an die C=C-Doppelbindungen, woraus eine sehr kurze Verbindungskette (1 Atom) resultiert. In allen anderen Fällen liegen neben primären auch sekundäre Aminogruppen vor. Am Beispiel eines (Meth)acrylats (Komponente 1) und eines Diamins (Komponente 2) wird der Reaktionsmechanismus zur Selbsthärtung, d.h. zur Erreichung eines ionisch vernetzten Polymers, näher erläutert.



In bevorzugten Ausführungsformen enthält die Komponente 2 eine oder mehrere Verbindungen mit mindestens zwei substituierten und/oder unsubstituierten Aminogruppen. Solche Verbindungen fallen z.B. unter die allgemeine Formel (II),

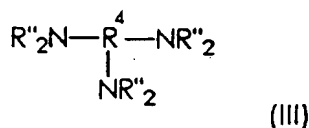


in der die Reste R'' gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Alkyl oder Aryl bedeuten, R<sup>3</sup> einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Aryl-, Arylenalkyl- oder Alkylenarylenrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellt, der geradkettig, verzweigt oder cyclisch ist, wobei Aryl für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl steht, und in der die Aminogruppen an einem oder an verschiedenen Kohlenstoffatomen sitzen.

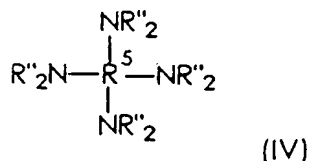
Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind konkrete Beispiele für Diamine der Formel II: Diaminoacetone, Diaminoacridin, Diaminoadamantan, Diaminoanthrachinon, Benzidin, Diaminobenzoessäure, Phenylendi-amin, Diaminobenzophenon, Diaminobutan, Diaminocyclohexan, Diaminododecan, Diaminodicyclohexylmethan, Diaminodimethoxybiphenyl, Diaminodimethylhexan, Diaminodimethylpropan, Diaminodiphenylmethan, Diaminododecan, Diaminoheptan, Diaminohexan, Diaminomenthan, Diaminomesitylen, Diaminomethylpentan, Diaminomethylpropan, Naphthylendiamin, Diaminoneopentan, Diaminononan, Diaminooctan, Diaminopentan, Diaminophenanthren, Diaminopropan, Diaminopropanol, Diaminopurin, Diaminopyridin und Diaminopyrimidin.

In Abhängigkeit von der Konstitution der Reste  $R_3$  werden Polymere mit den unterschiedlichsten Eigenschaften gebildet. So führen z.B. aliphatische Verbindungseinheiten, wie etwa in  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$  oder  $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-NH}_2$ , bis hin zu  $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-NH}_2$  zu Copolymeren, die mit steigender Länge der Verbindungseinheit eine zunehmende Flexibilität (d.h. sinkendes E-Modul) aufweisen. Steifere Verbindungseinheiten, wie z.B. in  $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$  oder  $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$  resultieren in Copolymeren mit höherer Steifigkeit.

In weiteren bevorzugten Ausführungsformen enthält die Komponente 2 der erfindungsgemäßen Systeme eines oder mehrere Triamine der allgemeinen Formel III,



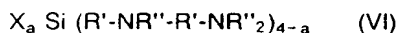
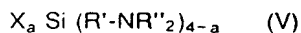
in der die Reste  $\text{R}''$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Alkyl oder Aryl bedeuten,  $\text{R}^4$  einen gegebenenfalls sub-stituierten Alkyl-, Aryl-, Arylenalkyl- oder Alkylenarylenrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellt, der geradkettig, verzweigt oder cyclisch ist, wobei Aryl für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl steht, und in der die Aminogruppen an drei, an zwei oder an einem Kohlenstoffatom sitzen, und/oder eines oder mehrere Tetraamine der allgemeinen Formel IV,



in der die Reste  $\text{R}''$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Alkyl oder Aryl bedeuten,  $\text{R}^5$  einen gegebenenfalls sub-stituierten Alkyl-, Aryl-, Arylenalkyl- oder Alkylenarylenrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellt, der geradkettig, verzweigt oder cyclisch ist, wobei Aryl für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl steht, und in der die Aminogruppen an vier, an drei oder an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen sitzen.

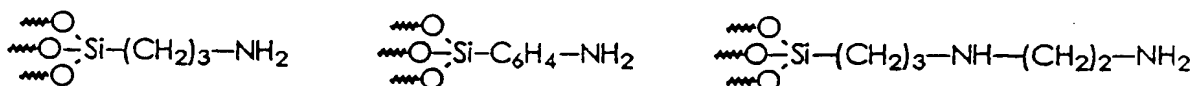
Amine der Formel III und IV stellen eine dreidimensionale, stark vernetzende Verbindungseinheit dar und führen zu Copolymeren mit höherer Vernetzungsdichte und damit höherer Steifigkeit und Härte

In weiteren bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Systeme enthält die Komponente 2 als Aminogruppen haltige Verbindung(en) Silane der allgemeinen Formel V und/oder VI.



in der jeweils die Reste  $\text{X}$ ,  $\text{R}'$  und  $\text{R}''$  gleich oder verschieden und wie in Formel I definiert sind, mit  $a$  gleich 1, 2 oder 3.

Die Aufgabe des Bereitstellens selbsthärtender Systeme, die toxikologisch unbedenklich sind, wird durch die Kombination von Silanen der allgemeinen Formel I mit silangebundenen Aminen der allgemeinen Formel V oder VI gelöst. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind konkrete Beispiele für diese Amine :



Ferner 4-Aminobutyldimethylmethoxysilan, 4-Aminobutyltrieth-oxysilan, (Aminoethylaminomethyl)-phenylethyltrimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-minopropylmethyltrimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-2-Aminoethyl-3-aminopropyltris(2-ethylhexoxy)silan, 6-(Aminoethylaminopropyl)-trimethoxysilan, Aminomethyltrimethylsilan, Aminophenyltrimethoxysilan, 3-(1-Aminopropoxy)-3,3-dimethyl-

1-propenyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyldiethylmethylsilan, 3-Aminopropyl-tris(methoxyethoxyethoxy)silan, 3-Aminopropyldimethylethoxysilan, 3-Aminopropylmethyldiethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltris-(trimethylsiloxy)silan und  $\omega$ -Aminoundecyltrimethoxysilan, Überraschenderweise wurde festgestellt, daß Amine der allgemeinen Formel V oder VI ebenfalls eingesetzt werden können und zur Selbsthärtung der erfindungsgemäßen Systeme führen. Der Einsatz dieser Amine bietet den großen Vorteil, daß die Aminkomponente über den Silananteil während der Hydrolyse und der Kondensation in das anorganische Netzwerk eingebaut und dort fest verankert wird. Damit liegen nach der Härtung keine freien Amine vor und es treten diesbezüglich keine toxikologischen Probleme auf. Damit sind die erfindungsgemäßen Systeme unter Verwendung von Aminen der Formel V oder VI insbesondere zum Einsatz im medizinischen Bereich geeignet.

Bei der Verwendung von Aminen der Formel V oder VI besteht der große Vorteil der erfindungsgemäßen Systeme darin, daß sowohl die Aminosilane als auch die reaktiven Monomere der Formel I nach der Härtung fest im anorganisch-organischen Netzwerk verankert, d.h. chemisch gebunden sind, also nicht mehr frei vorliegen und somit toxikologisch unbedenklich sind. Die Kombination von reaktiven Monomeren der Formel I mit Aminosilanen der Formel V oder VI bietet also gegenüber dem Stand der Technik ganz erhebliche toxikologische Vorteile.

Farbstoffe, UV-Absorber, Biomoleküle, Füllstoffe oder andere Additive können durch einfaches Zumischen zu den Komponenten 1 und/oder 2 in die erfindungsgemäßen Systeme eingebracht werden. Es ist aber auch möglich, diese Additive kovalent an das Amin der Komponente 2 zu binden und auf diese Art und Weise in das erfindungsgemäße System einzuführen. Dabei kann entweder das Amin der Komponente 2 in der eben geschilderten Weise modifiziert sein oder aber die Komponente 2 enthält zusätzlich noch modifiziertes Amin. Neben einer Funktionalisierung innerhalb der Vernetzungskomponente (d.h. des vernetzenden Amins) besteht also auch die Möglichkeit, durch einen nicht vernetzenden, d.h. nicht härtend wirkenden Bestandteil der Komponente 1 und/oder 2, z.B. über ein Monoamin, zusätzliche funktionelle Gruppen in das System zu bringen. Beispiele für funktionalisierte, vernetzende Amine sind zur  $n_D$ -Steigerung  $C_6H_5-NH_2$  oder  $C_6H_5-S-C_6H_4-NH_2$ .

In analoger Weise ist es möglich, Funktionalität über funktionalisierte (Meth)acrylate in die erfindungsgemäßen Systeme einzubringen.

Damit steht ein reichhaltiges Potential zur Verfügung, die verschiedensten kovalent-nucleophil selbsthärtenden Systeme bereitzustellen, sowie ihr Eigenschaftsprofil in weiten Bereichen zu variieren. So läßt sich z.B. die Vernetzungsdichte über die Komponente 1 (z.B. über die Anzahl der (Meth)Acrylatgruppen) und/oder über die Komponente 2 (z.B. über die Anzahl der Aminogruppen) einstellen, um damit z.B. die mechanischen Eigenschaften der gehärteten, erfindungsgemäßen Systeme den Anforderungen des jeweiligen Anwendungsfalles anzupassen. Desweiteren lassen sich über in den Komponenten 1 und/oder 2 enthaltene funktionelle Gruppen die verschiedensten Funktionalitäten (z.B. UV-absorbierend, farbig,  $n_D$ -steigernd/senkend etc.) in die erfindungsgemäßen Systeme einbauen. Ferner steht über die Struktur des vernetzenden Amins (Kettenlänge, starr, flexibel, etc.) ein weiteres Instrument zur Verfügung, um die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Systeme in der gewünschten Weise zu beeinflussen. Auch läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit bzgl. der Addition und damit bzgl. der Härtung in weiten Bereichen variieren. So reagieren z.B. primäre Aminogruppen mit Acrylatgruppen spontan und heftig beim Zusammengeben, während sekundäre Aminogruppen mit Methacrylaten bei Raumtemperatur nur sehr langsam bzw. erst bei höheren Temperaturen reagieren. Somit ist eine Anpassung an verschiedene Verarbeitungsverfahren möglich.

Desweiteren können eine oder beide Komponenten der erfindungsgemäßen, kovalent-nucleophil selbsthärtenden Systeme thermisch und/oder strahlungsinduziert copolymerisierbare Monomere enthalten. Besonders bevorzugt sind Spiroorthoester, Spiroorthocarbonate, bicyclische Spiroorthoester, Mono- oder Oligoepoxide, Epoxysilane oder Vinyl ether.

Ferner ist es möglich, einer oder beiden Komponenten der erfindungsgemäßen Systeme selbsthärtend copolymerisierbare Monomere zuzusetzen.

Die Silane der allgemeinen Formel I werden entweder alleine oder zusammen mit anderen hydrolytisch kondensierbaren und gegebenenfalls polymerisierbaren Komponenten durch hydrolytische Kondensation zu den erfindungsgemäßen, kovalent-nucleophil selbsthärtenden Systemen verarbeitet, deren endgültige Härtung dann durch eine organisch-ionische Polyaddition der Aminogruppen der Komponente 2 an die reaktiven C=C-Doppelbindungen der Reste B der Komponente 1 erfolgt, und gegebenenfalls durch Polymerisation von polymerisierbaren Gruppen, wobei im Fall der Silane der allgemeinen Formel I diese Polymerisation über eine Verknüpfung der C=C-Doppelbindungen der Reste B verläuft und im Falle der Spirosilane der allgemeinen Formel VIII über eine Ringöffnung der 1.4.6-Trioxa-spiro-[4.4]-nonan-Gruppen.

Die Silane der allgemeinen Formeln I, VII (die auch polymerisierbare Gruppen enthalten können, wie z.B. C=C- oder Epoxygruppen) und VIII, sowie z.B. Titan-, Zirkonium- und Aluminiumverbindungen der allgemeinen Formeln IX und X enthalten hydrolysierbare Gruppen X bzw. R\*, z.B. Alkoxygruppen, durch die bei der hydrolytischen Kondensation ein anorganisches Netzwerk aufgebaut wird, während die im Rest B enthaltenen C=C-Doppelbindungen bzw. die im Rest Y enthaltenen Spirogruppen bei der Polymerisation bzw. Polyaddition ein organisches Netzwerk bilden. Das anorganische Netzwerk kann durch den Zusatz weiterer hydrolytisch kondensierbarer Verbindungen zusätzlich modifiziert werden und das organische Netzwerk durch Zugabe weiterer copolymerisierbarer Verbindungen. Die gehärteten erfindungsgemäßen Systeme bilden somit eine anorganisch-organische Matrix, in die bei Bedarf weitere Komponenten, wie z.B. Füllstoffe oder Pigmente, eingebaut sein können.

Zum Aufbau des anorganischen Netzwerkes bzw. zur Herstellung der erfindungsgemäßen, kovalent-nucleophil selbsthärtenden Systeme werden die Silane der allgemeinen Formel I, gegebenenfalls unter Zusatz der Silane der Formel VII und/oder VIII sowie anderer cokondensierbarer Komponenten und gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels durch Einwirken von Wasser oder Feuchtigkeit hydrolysiert und polykondensiert. Diese Polykondensation erfolgt vorzugsweise nach dem Sol-Gel-Verfahren, wie es z.B. in den Offenlegungsschriften DE 2758414, 2758415, 3011761, 3826715 und 3835968 beschrieben ist, und sie erfolgt bei Anwesenheit von Spiroverbindungen (Silane der allgemeinen Formel VIII, copolymerisierbare Spiroorthoester, Spiroorthocarbonate, bicyclische Spiroorthoester oder Methacryloyl-Spiroorthoester) vorzugsweise im basischen Milieu, anderenfalls kann sie auch im sauren Milieu durchgeführt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen, kovalent-nucleophil selbsthärtenden Systeme kann in der auf dem Gebiet der Poly(hetero)kondensate üblichen Art und Weise erfolgen. Werden praktisch ausschließlich Siliciumverbindungen eingesetzt, kann die hydrolytische Kondensation in den meisten Fällen dadurch erfolgen, daß man den zu hydrolysierenden Siliciumverbindungen, die entweder als solche oder gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel vorliegen, das erforderliche Wasser bei Raumtemperatur oder unter leichter Kühlung direkt zugibt (vorzugsweise unter Rühren und in Anwesenheit eines Hydrolyse- und Kondensationskatalysators) und die resultierende Mischung daraufhin einige Zeit (ein bis mehrere Stunden) rührt.

Bei Anwesenheit reaktiver Verbindungen des Al, Ti oder Zr, die auch in komplexierter Form vorliegen können, empfiehlt sich in der Regel eine stufenweise Zugabe des Wassers. Unabhängig von der Reaktivität der anwesenden Verbindungen erfolgt die Hydrolyse in der Regel bei Temperaturen zwischen -20 und 130 °C, vorzugsweise zwischen 0 und 30 °C bzw. dem Siedepunkt des gegebenenfalls eingesetzten Lösungsmittels. Wie bereits angedeutet, hängt die beste Art und Weise der Zugabe von Wasser vor allem von der Reaktivität der eingesetzten Ausgangsverbindungen ab. So kann man z.B. die gelösten Ausgangsverbindungen langsam zu einem Überschuß an Wasser tropfen oder man gibt Wasser in einer Portion oder portionsweise den gegebenenfalls gelösten Ausgangsverbindungen zu. Es kann auch nützlich sein, das Wasser nicht als solches zuzugeben, sondern es mit Hilfe von wasserhaltigen organischen oder anorganischen Systemen in das Reaktionssystem einzutragen. Als besonders geeignet hat sich in vielen Fällen die Eintragung der Wassermenge in das Reaktionsgemisch mit Hilfe von feuchtigkeitsbeladenen Adsorbentien, z.B. von Molekularsieben, und von wasserhaltigen, organischen Lösungsmitteln, z.B. von 80 %-igem Ethanol, erwiesen. Die Wasserzugabe kann aber auch über eine chemische Reaktion erfolgen, bei der Wasser im Laufe der Reaktion freigesetzt wird. Beispiele hierfür sind Veresterungen.

Wenn ein Lösungsmittel verwendet wird, kommen neben den niederen aliphatischen Alkoholen (z.B. Ethanol oder i-Propanol) auch Ketone, vorzugsweise niedere Dialkylketone, wie Aceton oder Methylisobutylketon, Ether, vorzugsweise niedere Dialkylether wie Diethylether oder Dibutylether, THF, Amide, Ester, insbesondere Essigsäureethylether, Dimethylformamid, Amine, insbesondere Triethylamin, und deren Gemische in Frage.

Werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen, kovalent-nucleophil selbsthärtenden Systeme Spirosilane der allgemeinen Formel VIII eingesetzt, so wird die Hydrolyse bevorzugt in einem bzgl. dieser Silane basischen Milieu durchgeführt. Dies wird entweder durch ein basisches Lösungsmittel, wie z.B. durch Triethylamin, erzeugt, oder durch Zugabe von basischen Hydrolyse- und Kondensationskatalysatoren, wie z.B. von NH<sub>3</sub>, NaOH, KOH, Methylimidazol, etc.

Die Ausgangsverbindungen müssen nicht notwendigerweise bereits alle zu Beginn der Hydrolyse (Polykondensation) vorhanden sein, sondern in bestimmten Fällen kann es sich sogar als vorteilhaft erweisen, wenn nur ein Teil dieser Verbindungen zunächst mit Wasser in Kontakt gebracht wird und später die restlichen Verbindungen zugegeben werden.

Um insbesondere bei Verwendung von von Siliciumverbindungen verschiedenen hydrolysierbaren Verbindungen Ausfällungen während der Hydrolyse und der Polykondensation so weit wie möglich zu

vermeiden, kann die Wasserzugabe in mehreren Stufen, z.B. in drei Stufen, durchgeführt werden. Dabei kann in der ersten Stufe z.B. ein Zehntel bis ein Zwanzigstel der zur Hydrolyse benötigten Wassermenge zugegeben werden. Nach kurzem Rühren kann die Zugabe von einem Fünftel bis zu einem Zehntel der erforderlichen Wassermenge erfolgen und nach weiterem kurzen Rühren kann schließlich der Rest zugegeben werden.

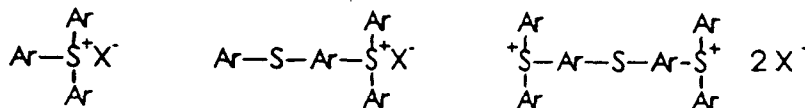
Die Kondensationszeit richtet sich nach den jeweiligen Ausgangskomponenten und deren Mengenanteilen, dem gegebenenfalls verwendeten Katalysator, der Reaktionstemperatur, etc. Im allgemeinen erfolgt die Polykondensation bei Normaldruck, sie kann jedoch auch bei erhöhtem oder bei verringertem Druck durchgeführt werden.

Das so erhaltene Polykondensat ist lagerstabil und kann entweder als solches oder nach teilweiser oder nahezu vollständiger Entfernung des verwendeten Lösungsmittels bzw. des während der Reaktion gebildeten Lösungsmittels als Komponente 1 in den erfindungsgemäßen Systemen eingesetzt werden. In einigen Fällen kann es sich als vorteilhaft erweisen, in dem nach der Polykondensation erhaltenen Produkt das überschüssige Wasser und das gebildete und gegebenenfalls zusätzlich eingesetzte Lösungsmittel durch ein anderes Lösungsmittel zu ersetzen, um das Polykondensat zu stabilisieren. Zu diesem Zweck kann die Reaktionsmischung z.B. im Vakuum bei leicht erhöhter Temperatur (bis maximal 80 °C) so weit eingedickt werden, daß sie noch problemlos mit einem anderen Lösungsmittel aufgenommen werden kann.

Zum Aufbau des organischen Netzwerkes bzw. zur Härtung der erfindungsgemäßen Systeme wird das Polykondensat, gegebenenfalls nach Zusatz anderer copolymerisierbarer Verbindungen, sowie von Füllstoffen und anderen Additiven einer Polyaddition und gegebenenfalls einer Polymerisation unterworfen, wobei neben der Selbsthärtung (Polyaddition) bei Zusatz entsprechender Monomere zusätzlich auch eine thermische und/oder eine strahlungsinduzierte Härtung durchgeführt werden kann. Die endgültige Härtung der erfindungsgemäßen Systeme erfolgt durch Vermischen der beiden Komponenten 1 und 2. Dabei werden im Zuge einer organisch-ionischen Polyaddition die Aminogruppen der Komponente 2 mit den C=C-Doppelbindungen der Silane der Formel I verknüpft und bei Anwesenheit von Silanen der allgemeinen Formel VIII im Zuge einer kationischen Polymerisation die Ringe der Spirogruppen geöffnet.

Es ist auch möglich, den erfindungsgemäßen Systemen vor der endgültigen Härtung, also vor der Polyaddition, weitere ionisch und/oder radikalisch polymerisierbare Verbindungen zuzusetzen. Radikalisch polymerisierbare Monomere, die zugesetzt werden können, sind z.B. solche mit C=C-Doppelbindungen, wie etwa Acrylate oder Methacrylate, wobei die Polymerisation über die C=C-Doppelbindungen erfolgt. Ionisch polymerisierbare Verbindungen, die zugesetzt werden können, enthalten z.B. Ringsysteme, die kationisch, ringöffnend polymerisierbar sind, wie etwa Spiroorthoester, Spiroorthocarbonate, bicyclische Spiroorthoester, Mono- oder Oligoepoxide. Es können aber auch Verbindungen zugesetzt werden, die sowohl kationisch als auch radikalisch polymerisierbar sind, wie z.B. Methacryloyl-Spiroorthoester. Diese sind radikalisch über die C=C-Doppelbindung und kationisch unter Ringöffnung polymerisierbar. Diese Systeme sind z.B. im Journal f. prakt. Chemie, Band 330 Heft2, 1988, S. 316-318, oder im Journal of Polymer Science: Part C: Polymer Letters, Vol. 26, S. 517-520 (1988) beschrieben.

Erfolgt neben der Selbsthärtung der erfindungsgemäßen Systeme auch eine photochemische Härtung, so werden mindestens einer der beiden Komponenten der erfindungsgemäßen Systeme übliche kationische Photoinitiatoren zugesetzt. Geeignete Photoinitiatoren nach dem Stand der Technik sind z.B. Verbindungen, die bei Bestrahlung Säuren freisetzen, wie etwa  $C_6H_5-N_2BF_4$ ,  $o-NO_2-C_6H_4-CH_2-O-SO_2CF_3$  oder Triarylsulfoniumsalze der nachfolgenden allgemeinen Formeln, in denen die Reste Ar gleich oder verschieden sein können und Aryl bzw. Arylen, z.B. Phenyl und Phenylen, bedeuten, mit  $X^- = BF_4^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $PF_6^-$  oder  $SbF_6^-$ .



Diese Photoinitiatoren sind kommerziell erwerbbar. Z.B. von Union Carbide das Triphenylsulfoniumhexafluorophosphat als 50 %-ige Lösung in Propylencarbonat unter dem Handelsnamen UVI-6990, oder von der Firma Degussa KI-85 (Initiator gemäß der letzten Formel mit Ar = Phenyl bzw. Phenylen und  $X^- = PF_6^-$  als 50 %-ige Lösung in Propylencarbonat). Prinzipiell sind alle Photoinitiatoren geeignet, die für die Polymerisation von Oxiran-haltigen Molekülen, wie z.B. cycloaliphatischen Epoxiden, eingesetzt werden.

Unter dem Einfluß der Bestrahlung wird das Triarylsulfonium-salz einer Photolyse unterzogen und es entsteht eine Brønstedtsäure, welche die Ringöffnung der Spirogruppen katalysiert, wobei die Masse

polymerisiert.

Erfolgt neben der Selbsthärtung auch eine thermische Härtung der erfindungsgemäßen Systeme, so werden mindestens einer Komponente des erfindungsgemäßen Systems thermische Initiatoren zugesetzt. Geeignete thermische Initiatoren sind z.B.  $\text{BF}_3$  als  $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$  oder  $\text{SnCl}_2$ . Auch hier  
 5 können alle die thermischen Initiatoren eingesetzt werden, die für die Polymerisation von Epoxidgruppen geeignet sind.

Die Initiatoren werden in üblichen Mengen zugegeben.

Als Photoinitiatoren können z.B. die im Handel erhältlichen eingesetzt werden. Beispiel hierfür sind Irgacure 184 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon), Irgacure 500(1-Hydroxycyclohexylphenylketon/Benzophenon), und andere von der Firma Ciba-Geigy erhältliche Photoinitiatoren vom Irgacure-Typ;  
 10 Darocure 1173, 1116, 1398, 1174 und 1020 (erhältlich von der Firma Merck), Benzophenon, 2-Chlorthioxanthon, 2-Methylthioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, Benzoin, 4,4'-Dimethoxybenzoin, Campherchinon und andere.

Als thermische Initiatoren kommen insbesondere organische Peroxide in Form von Diacylperoxiden, Peroxydicarbonaten, Alkylperestern, Dialkylperoxiden, Perketalen, Ketonperoxiden und Alkylhydroperoxiden in Frage. Konkrete und bevorzugte Beispiele für thermische Initiatoren sind Dibenzoylperoxid, t-Butylperbenzoat und Azobisisobutyronitril.

Das anorganische Netzwerk ist dafür verantwortlich, daß die gehärteten, erfindungsgemäßen Systeme bereits ganz ohne Zusatz von Füllstoffen über eine ausgezeichnete Abrasionsfestigkeit und Formstabilität verfügen, und die Ausbildung des organischen Netzwerkes bewirkt eine geringe oder sogar negative  
 20 Volumenschrumpfung. Bei Zusatz von Silanen der allgemeinen Formel VIII kann durch die Anzahl der Spirogruppen in den erfindungsgemäßen Systemen, d.h. durch die Art und/oder durch die Menge der eingesetzten Spirosilane der allgemeinen Formel VIII, die Volumenänderung während der Härtung den Anforderungen des jeweiligen Anwendungsfalles angepaßt werden. Je höher die Anzahl der Spirogruppen ist, desto geringer ist die Volumenschrumpfung. Ja es ist sogar möglich, die Volumenänderung bei der  
 25 Härtung so zu beeinflussen, daß eine Volumenzunahme resultiert.

Die erfindungsgemäßen, kovalent-nucleophil selbsthärtenden Systeme können entweder als solche oder zusammen mit üblichen Zusatzstoffen, wie z.B. Füllstoffen (Filler), Haftvermittlern oder Pigmenten verarbeitet werden. Dabei werden die vorteilhaften Eigenschaften der gehärteten, erfindungsgemäßen Systeme  
 30 durch Zusatz von Füllstoffen noch weiter verbessert, sodaß daraus Materialien resultieren, deren Eigenschaftsprofil gegenüber dem Stand der Technik ganz erheblich verbessert ist, und die allen Anforderungen, die an solche Materialien gestellt sind, gerecht werden können.

Als Füllstoffe können z.B. Makrofiller (aus Glas, Keramik oder Quarz, Teilchengrößen zwischen 2 bis 50  $\mu\text{m}$ ), homogene Mikrofiller (z.B. aus pyrogener Kieselsäure, Teilchengrößen ca. 0.04  $\mu\text{m}$ ), inhomogene  
 35 Mikrofiller (ein Teil der pyrogenen Kieselsäure liegt als Splitterpolymerisat vor), Hybridfiller (Mischung von Makro- und Mikrofillern) oder Feinsthybridfiller (z.B. Mischung aus Aerosil und Ba- oder Sr-Glas mit Teilchengrößen von 2  $\mu\text{m}$ ) eingesetzt werden. Dabei werden die mechanischen Eigenschaften der resultierenden, gehärteten Systeme durch die Korngröße und die Menge der Füllstoffe mitbeeinflusst. Ferner wird die Schrumpfung (je höher der Füllstoffgehalt bei gleicher Matrix, desto niedriger die Schrumpfung), die  
 40 Röntgenopazität (durch Zusatz von z.B. Ba-, Sr-, Ti- oder Zr-Komponenten im Füllstoff) und der thermische Ausdehnungskoeffizient (abhängig vom Füllstoffgehalt; Füllstoffe weisen gewöhnlich einen niedrigeren Ausdehnungskoeffizienten auf als die organische Matrix) durch den Zusatz von Füllstoffen weiter positiv beeinflusst.

Ferner ist es möglich, gehärtete erfindungsgemäße Systeme den erfindungsgemäßen, ungehärteten  
 45 Systemen in feinteiliger Form als Füllstoff zuzusetzen. Dazu werden die erfindungsgemäßen Systeme durch Polyaddition und gegebenenfalls durch Polymerisation gehärtet. Das gehärtete Produkt wird getrocknet, gegebenenfalls fein vermahlen und den erfindungsgemäßen Systemen zugemischt.

Desweiteren ist es möglich, zunächst einen Teil der C=C-Doppelbindungen der Komponente 1 mit dem Amin der Komponente 2 vorzuvernetzen (z.B. gezielte Vorvernetzung bzw. Vorhärtung) und anschließend thermisch oder durch Bestrahlung mit UV- und/oder sichtbarem Licht auszuhärten. Gegenüber dem  
 50 Stand der Technik wird dadurch ein Teil der sehr engmaschigen (Meth)Acrylatvernetzung durch eine weitmaschigere, variable Amninvernetzung ersetzt. Dadurch ist eine gezielte Beeinflussung z.B. der mechanischen Eigenschaften, wie etwa eine Erhöhung der Schlagzähigkeit, eine Erhöhung des Einstellbereichs des E-Moduls etc. möglich.

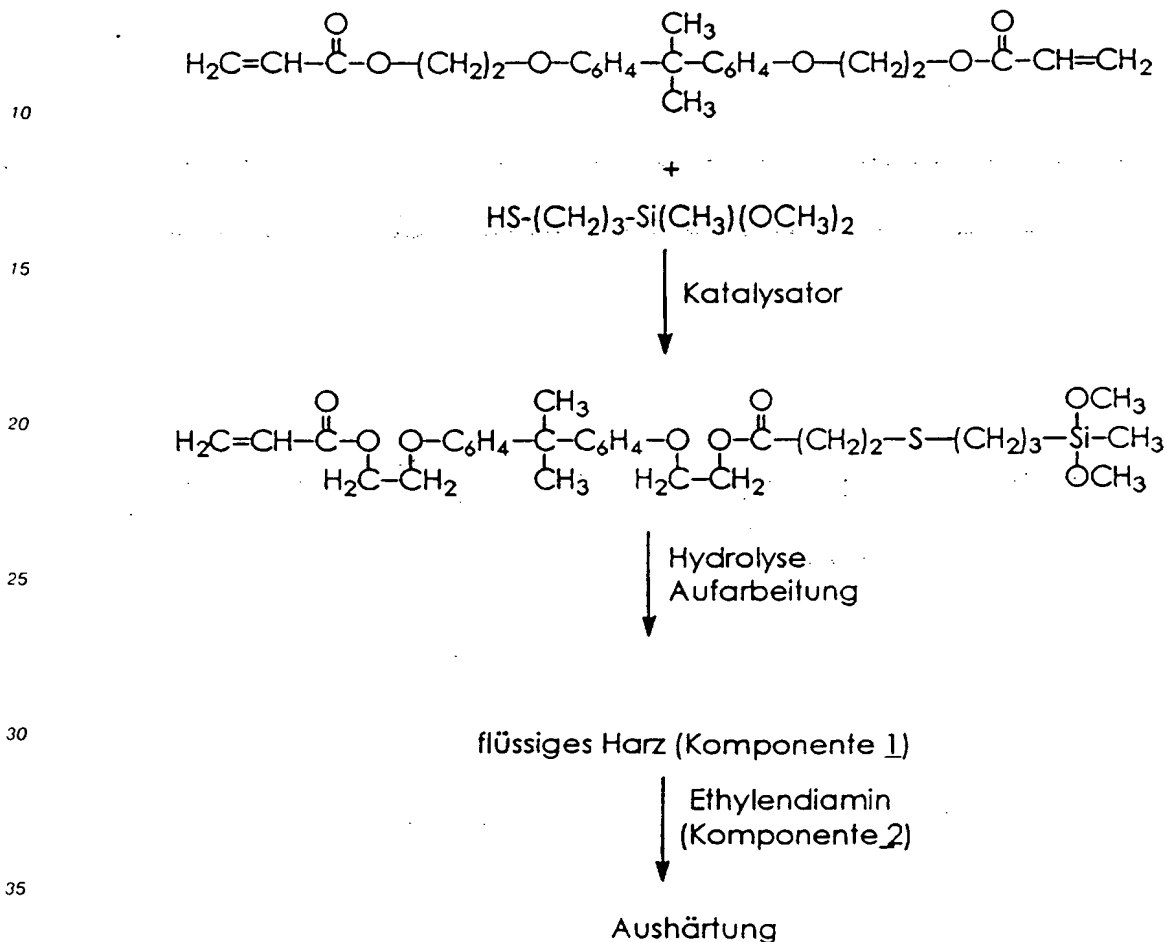
Auch ist es möglich, durch Addition definierter, sehr kleiner Mengen der Komponente 1 zur Komponente 2 oder umgekehrt, eine kleine Anzahl von Vernetzungsstellen zu schaffen, um damit das Molekulargewicht und die Viskosität der erfindungsgemäßen Systeme gezielt zu steigern.



Desweiteren ist eine Kombination mit Epoxid-, Isocyanat- oder Anhydrid-haltigen Systemen oder mit anderen Systemen, die sich für eine Umsetzung mit Aminogruppen eignen, möglich.

Anhand von Ausführungsbeispielen werden die erfindungsgemässen Systeme näher erläutert.

#### 5 Beispielgruppe 1



#### 40 Synthese:

Zur Vorlage von 84.8 g (0.2 mol) ethoxyliertes Bisphenol-A-Diacrylat in 200 ml Essigester werden 36.1 g (0.2 mol) Mercaptopropylmethyldimethoxysilan unter Schutzgasatmosphäre zugetropft. Unter Kühlung werden 12.6 g einer ethanolischen KOH-Lösung langsam zugetropft. Nach etwa 5 Minuten ist die Reaktion (Thioladdition) abgeschlossen. Zur Hydrolyse und Kondensation der Methoxygruppen werden 5.8 g 0.5 n HCl zugetropft. Nach ca. 1-tägigem Rühren bei Raumtemperatur wird mit Wasser ausgeschüttelt, filtriert, einrotiert und an der Ölpumpe vollständig von flüchtigen Bestandteilen befreit. Das klare Harz (Komponente 1) wird in einer Ausbeute von ca. 95 % erhalten und kann so für die folgende Aushärtung eingesetzt werden.

50

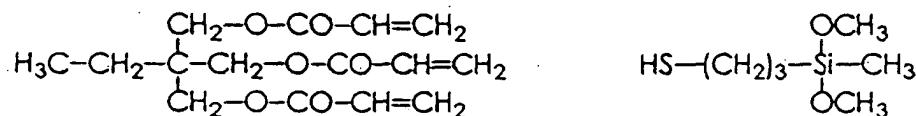
#### Härtung:

##### 1. Beispiel:

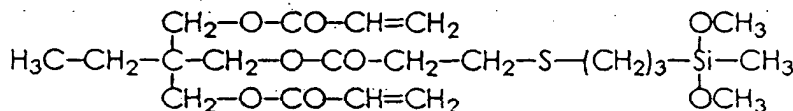
55 4.1 g der Komponente 1 und 0.44 g der Komponente 2 (Ethylendiamin) werden bei Raumtemperatur in einem molaren Verhältnis von 1 : 0.5 (1 C = C : 1 NH<sub>2</sub>) ineinander gelöst und in eine Härtingsform gegeben (Ø = 2 cm; d = 2 mm). Nach ca. 3 Minuten wird die Probe fest (gummiartig).

2. Beispiel:

4.0 g der Komponente 1 und 0.35 g der Komponente 2 (Ethylendiamin) werden bei Raumtemperatur in einem molaren Verhältnis von 1.2 : 0.5 (1.2 C=C : 1 NH<sub>2</sub>) ineinander gelöst und in eine Härtingsform gegeben (Ø = 2 cm; d = 2 mm). Nach ca. 3 Minuten wird die Probe fest (gummiartig). Nach ca. 1.5 Stunden ist die Reaktion abgeschlossen (bei 80 - 100 °C Nachhärtung).

Beispielgruppe 2

↓ Katalysator



↓ Hydrolyse  
Aufarbeitung

flüssiges Harz (Komponente 1)

↓ Ethylendiamin  
(Komponente 2)

Aushärtung

Synthese:

Zur Vorlage von 19.3 g (0.2 mol) Trimethylolpropantriacrylat (TMPTA) in 200 ml Essigester werden 36.1 g (0.2 mol) Mercaptopropylmethyldimethoxysilan unter Schutzgasatmosphäre zugetropft. Unter Kühlung werden 12.6 g einer ethanolischen KOH-Lösung langsam zugetropft. Nach etwa 5 Minuten ist die Reaktion (Thioladdition) abgeschlossen. Zur Hydrolyse und Kondensation der Methoxygruppen werden 5.8 g 0.5 n HCl zugetropft. Nach ca. 1-tägigem Rühren bei Raumtemperatur wird mit Wasser ausgeschüttelt, filtriert, einrotiert und an der Ölpumpe vollständig von flüchtigen Bestandteilen befreit. Das klare Harz (Komponente 1) wird in einer Ausbeute von ca. 97 % erhalten und kann so für die folgende Aushärtung eingesetzt werden.

Härtung:1. Beispiel:

5.1 g der Komponente 1 und 0.64 g der Komponente 2 (Ethylendiamin) werden bei Raumtemperatur in einem molaren Verhältnis von 1.1 : 1 (1.1 C=C : 1 NH<sub>2</sub>) ineinander gelöst und in eine Härtingsform gegeben (Ø = 2 cm; d = 2 mm). Nach ca. 1 Minute wird die Probe fest (flexibel).

2. Beispiel:

18.2 g der Komponente 1 und 0.64 g der Komponente 2 (Ethylendiamin) werden bei Raumtemperatur in einem molaren Verhältnis von 4 : 1 (4 C=C : 1 NH<sub>2</sub>) ineinander gelöst und in eine Härtingsform gegeben (Ø = 2 cm; d = 2 mm). Nach ca. 4 Minuten geliert das Gemisch und nach ca. ½ Stunde ist die Probe fest (flexibel). Die restlichen Doppelbindungen (Amin im Unterschuß) stehen für andere Polymerisationsreaktionen (z.B. UV-induzierte radikalische Polymerisation) zur Verfügung.

3. Beispiel:

10

15.1 g der Komponente 1 und 0.21 g der Komponente 2 (Ethylendiamin) werden bei Raumtemperatur in einem molaren Verhältnis von 10 : 1 (10 C=C : 1 NH<sub>2</sub>) ineinander gelöst und in eine Härtingsform gegeben (Ø = 2 cm; d = 2 mm). Nach ca. 1,25 Stunden geliert das Gemisch und nach ca. 3 Stunden ist die Probe fest (flexibel). Die restlichen Doppelbindungen (Amin im Unterschuß) stehen für andere Polymerisationsreaktionen (z.B. UV-induzierte radikalische Polymerisation) zur Verfügung.

15

4. Beispiel: Kombination der Selbsthärtung mit einer UV-induzierten radikalischen Polymerisation

15.2 g der Komponente 1 (incl. 1 % Irgacure 184, UV-Initiator der Fa. Ciba Geigy) und 0.21 g der Komponente 2 (Ethylendiamin) werden bei Raumtemperatur in einem molaren Verhältnis von 10 : 1 (10 C=C : 1 NH<sub>2</sub>) ineinander gelöst und in eine Stäbchenform gegeben (2×2×20 mm). Nach ca. 3 Stunden ist die Probe fest (flexibel). Die restlichen Doppelbindungen (Amin im Unterschuß) werden im Rahmen einer UV-induzierten radikalischen Polymerisation umgesetzt. Dazu werden die "selbstgehärteten" Stäbchen beidseitig je 100 Sekunden mit einem UV-Punktstrahler der Fa. Hönle bestrahlt. Mittels 3-Punkt-Biegeversuch wird das E-Modul des resultierenden Stäbchens bestimmt:

25

E-Modul = 900 MPa (± 93)

Zum Vergleich der E-Modul einer Probe (mit den gleichen Dimensionen), die nur durch UV-Härtung und ohne Amin-Zusatz erhalten wurde :

E-Modul = 1520 MPa (± 67)

Durch den Einbau einiger langkettiger Vernetzungsstellen (10 Mol-% aliphatisches Diamin) im Vergleich zur reinen engmaschigen radikalischen Vernetzung der Acrylatgruppen wird ein drastischer Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften beobachtet. Das E-Modul fällt durch diese Maßnahme von 1520 MPa auf 900 MPa und somit nimmt die Flexibilität des Materials deutlich zu. Damit ergibt sich die Möglichkeit, z.B. die mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe auf Basis der (Meth)Acrylalkoxysilane durch Modifikation mit unterschiedlich strukturierten Aminen in weiten Grenzen zu variieren.

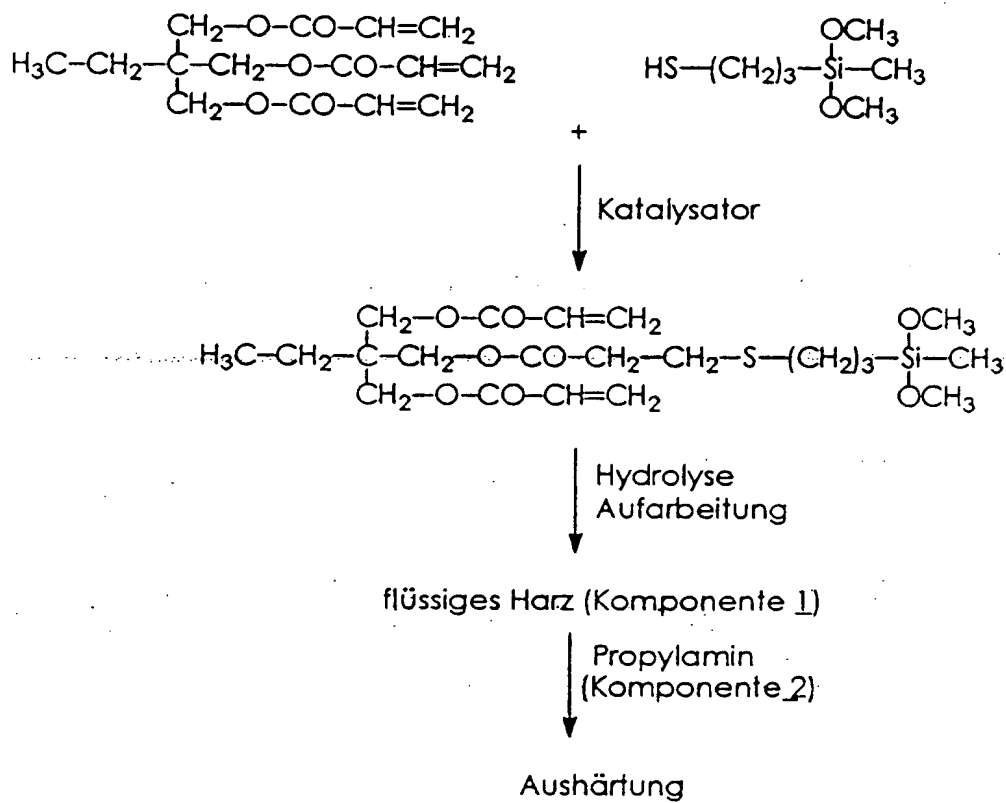
35

40

45

50

55

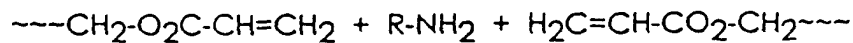
Beispielgruppe 3Synthese:

Zur Vorlage von 19.3 g (0.2 mol) Trimethylolpropantriacrylat (TMPTA) in 200 ml Essigester werden 36.1 g (0.2 mol) Mercaptopropylmethyldimethoxysilan unter Schutzgasatmosphäre zugetropft. Unter Kühlung werden 12.6 g einer ethanolischen KOH-Lösung langsam zugetropft. Nach etwa 5 Minuten ist die Reaktion (Thioladdition) abgeschlossen. Zur Hydrolyse und Kondensation der Methoxy-Gruppen werden 5.8 g 0.5 n HCl zugetropft. Nach ca. 1-tägigem Rühren bei Raumtemperatur wird mit Wasser ausgeschüttet, filtriert, einrotiert und an der Ölpumpe vollständig von flüchtigen Bestandteilen befreit. Das klare Harz (Komponente 1) wird in einer Ausbeute von ca. 97 % erhalten und kann so für die folgende Aushärtung eingesetzt werden.

Härtung:

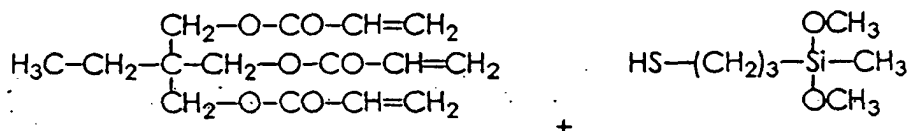
3.22g der Komponente 1 und 0.44 g der Komponente 2 (Propylamin) werden bei Raumtemperatur in einem molaren Verhältnis von 1 : 1 (2 C=C: 1 NH<sub>2</sub>) ineinander gelöst und in eine Härtingsform gegeben (Ø = 2 cm; d = 2 mm). Nach ca. 2 Stunden geliert das Gemisch und ist nach ca. 18 Stunden klebfrei (hart und wenig flexibel).

Hier findet überraschenderweise eine 2-fache Addition der Aminogruppen statt. Zuerst Addition zum sekundären Amin und während der weiteren Härtung die zweite Addition zum tertiären Amin.



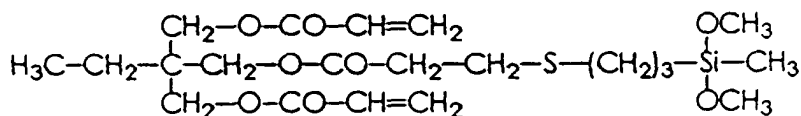
Daraus resultiert eine sehr kurzketige Vernetzung der Acrylatgruppen und damit ist das Material nicht mehr hochflexibel wie im 4. Beispiel der Beispielgruppe 2, sondern mit einem hohen E-Modul ausgestattet. Diese Harzmatrix führt somit zu einem Polymer mit sehr unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften, die durch unterschiedlich substituierte Amine einstellbar sind.

#### Beispielgruppe 4



+

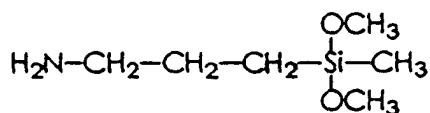
Katalysator



Hydrolyse  
Aufarbeitung



flüssiges Harz (Komponente 1)



Hydrolyse  
Aufarbeitung



flüssiges Harz (Komponente 2)

Komponente 1 + Komponente 2  $\longrightarrow$  Aushärtung

Synthese:Komponente 1:

5

Zur Vorlage von 19.3 g (0.2 mol) Trimethylolpropantriacyrlat (TMPTA) in 200 ml Essigester werden 36.1 g (0.2 mol) Mercaptopropylmethyldimethoxysilan unter Schutzgasatmosphäre zugetropft. Unter Kühlung werden 12.6 g einer ethanolischen KOH-Lösung langsam zugetropft. Nach etwa 5 Minuten ist die Reaktion (Thioladdition) abgeschlossen. Zur Hydrolyse und Kondensation der Methoxygruppen werden 5.8 g 0.5 n HCl zugetropft. Nach ca. 1-tägigem Rühren bei Raumtemperatur wird mit Wasser ausgeschüttet, filtriert, einrotiert und an der Ölpumpe vollständig von flüchtigen Bestandteilen befreit. Das klare Harz (Komponente 1) wird in einer Ausbeute von ca. 97 % erhalten und kann so für die folgende Aushärtung eingesetzt werden.

15

Komponente 2:

Zur Vorlage von 38.3 g (0.2 mol) Aminopropylmethyldimethoxysilan in 100 ml Essigester werden zur Hydrolyse und Kondensation der Methoxygruppen 5.8 g Wasser (incl. Katalysator) zugetropft. Nach ca. eintägigem Rühren bei Raumtemperatur wird einrotiert und an der Ölpumpe vollständig von flüchtigen Bestandteilen befreit. Das klare Harz (Komponente 2) wird in einer Ausbeute von ca. 95 % erhalten und kann so für die folgende Aushärtung eingesetzt werden.

Härtung:

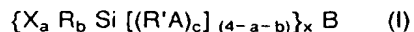
5.0 g der Komponente 1 und 2.7 g der Komponente 2 werden bei Raumtemperatur in einem molaren Verhältnis von 1 : 2 (1 C=C : 1 NH<sub>2</sub>) ineinander gelöst und in eine Härtingsform gegeben (Ø = 2 cm; d = 2 mm). Nach ca. 2 Minuten geliert das Gemisch und ist nach kurzer Zeit klebfrei.

Die Reaktionsgeschwindigkeit, d.h. die Bearbeitungszeit nach Zusammengeben von Komponente 1 und 2 ist durch die Wahl der Temperatur, (Kühlen, Heizen), durch die Reaktivität der Aminkomponente (Basizität, sterische Verhältnisse, etc.) sowie durch die Reaktivität der Komponente 1 (z.B. Methacryl-, Acrylgruppen, Anzahl der Doppelbindungen, etc.) steuerbar.

Patentansprüche

1. Kovalent-nucleophil selbsthärtendes System auf der Basis polymerisierbarer und hydrolytisch kondensierbarer und/oder hydrolytisch kondensierter Siliciumverbindungen, bestehend aus einer Komponente 1 und einer Komponente 2, die gegebenenfalls übliche Additive und/oder Füllstoffe und gegebenenfalls weitere copolymerisierbare Monomere und/oder Oligomere und/oder weitere hydrolytisch kondensierbare und/oder kondensierte Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente aus der Gruppe Al, Ti, Zr, B, P, Sn, Pb, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und der Actiniden enthalten, wobei die Komponente 1 eine oder mehrere Siliciumverbindungen der Formel I, gegebenenfalls in (vor)kondensierter Form enthält,

45



in der die Reste und Indices gleich oder verschieden sind und

- A gleich O, S, PR'', POR'', NHC(O)O oder NHC(O)NR'' bedeutet,
- B ein geradkettiger oder verzweigter organischer Rest ist, der sich von einer Verbindung B' mit mindestens einer (für c = 1 und A = NHC(O)O oder NHC(O)NR'') bzw. mindestens zwei C=C-Doppelbindungen und 5 bis 50 Kohlenstoffatomen ableitet,
- R gleich Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,
- R' gleich Alkyl, Aryl oder Alkylarylen,
- R'' gleich Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,
- X gleich Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkorycarbonyl oder NR''<sub>2</sub> ist, mit
- a gleich 1, 2 oder 3.

- b gleich 0, 1 oder 2,  
 c gleich 0 oder 1, und  
 x gleich einer ganzen Zahl, deren Maximalwert der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B' minus 1 entspricht, bzw. gleich der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B' ist, wenn c = 1 und A für NHC(O)O oder NHC(O)NR'' steht,

wobei die obigen Alkyl- bzw. Alkenylreste gegebenenfalls substituierte geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 1 bzw. 2 bis 20 Kohlenstoffatomen sind, Aryl für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl steht und sich die obigen Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylcarbonyl-, Alkoxy-carbonyl-, Alkylaryl-, Arylalkyl-, Arylen-, Alkylen- und Alkylenarylreste von den oben definierten Alkyl- und Arylresten ableiten,

und wobei die Komponente 2 eine oder mehrere Verbindungen mit mindestens einer substituierten und/oder unsubstituierten Aminogruppe enthält.

2. Kovalent-nucleophil selbsthärtendes System nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß in der allgemeinen Formel I die Reste und Indices die folgende Bedeutung haben:

X = (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, bevorzugt Methoxy und Ethoxy, oder Halogen, bevorzugt Chlor;  
 R = (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, bevorzugt Methyl und Ethyl;  
 R' = (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylen, bevorzugt Methylen und Propylen;  
 A = O, S, NHC(O)O oder NHC(O)NR'';  
 a = 1, 2 oder 3;  
 c = 0 oder 1;  
 4-a-b = 0 für c = 0 und 1 für c = 1;  
 B = wie in Anspruch 1 definiert;  
 x = wie in Anspruch 1 definiert.

3. Kovalent-nucleophil selbsthärtendes System nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß in der allgemeinen Formel I die Einheit mit dem Index x ausgewählt ist aus Triethoxysilyl, Methyl-diethoxysilyl, Methylchlorosilyl, 3-Methyldimethoxysilyl-propylthio, 3-Triethoxysilyl-propylthio, Ethoxydimethylsilyl-methylthio, Methyl-diethoxysilyl-methylthio oder 3-Triethoxysilyl-propylurethan.

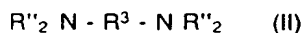
4. Kovalent-nucleophil selbsthärtendes System nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß sich in der allgemeinen Formel I B von einer substituierten oder unsubstituierten Verbindung B' mit zwei oder mehreren Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen ableitet.

5. Kovalent-nucleophil selbsthärtendes System nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß sich in der allgemeinen Formel I B von Acrylsäureestern von Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkandiolen, Polyethylenglycolen, Polypropylenglycolen oder gegebenenfalls substituiertem und/oder alkoxyliertem Bisphenol A ableitet.

6. Kovalent-nucleophil selbsthärtendes System nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponente 2 eine oder mehrere Verbindungen mit mindestens einer substituierten oder unsubstituierten Aminogruppe enthält.

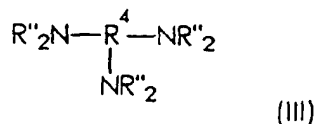
7. Kovalent-nucleophil selbsthärtendes System nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponente 2 eine oder mehrere Verbindungen mit mindestens zwei substituierten und/oder unsubstituierten Aminogruppen enthält.

8. Kovalent-nucleophil selbsthärtendes System nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponente 2 eines oder mehrere Diamine der allgemeinen Formel II enthält,



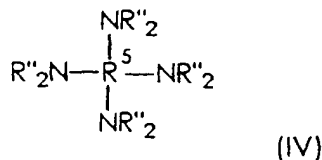
in der die Reste R'' gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Alkyl oder Aryl bedeuten, R<sup>3</sup> einen gegebenenfalls substituierten Alkylen-, Arylen-, Arylenalkylen- oder Alkylenarylenrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellt, der geradkettig, verzweigt oder cyclisch ist, wobei Aryl für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl steht, und in der die Aminogruppen an einem oder an verschiedenen Kohlenstoffatomen sitzen.

9. Kovalent-nucleophil selbsthärtendes System nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente 2 eines oder mehrere Triamine der allgemeinen Formel III enthält,



in der die Reste R'' gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Alkyl oder Aryl bedeuten, R<sup>4</sup> einen gegebenenfalls sub-stituierten Alkylen-, Arylen-, Arylenalkylen- oder Alkylenarylenrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellt, der geradkettig, verzweigt oder cyclisch ist, wobei Aryl für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl steht, und in der die Aminogruppen an drei, an zwei oder an einem Kohlenstoffatom sitzen.

10. Kovalent-nucleophil selbsthärtendes System nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente 2 eines oder mehrere Tetramine der allgemeinen Formel IV enthält,



in der die Reste R'' gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Alkyl oder Aryl bedeuten, R<sup>5</sup> einen gegebenenfalls substituierten Alkylen-, Arylen-, Arylenalkylen- oder Alkylenarylenrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellt, der geradkettig, verzweigt oder cyclisch ist, wobei Aryl für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl steht, und in der die Aminogruppen an vier, an drei oder an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen sitzen.

11. Kovalent-nucleophil selbsthärtendes System nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente 2 eines oder mehrere Silane der allgemeinen Formel V, gegebenenfalls in (vor)kondensierter Form enthält,



in der die Reste X, R' und R'' gleich oder verschieden und wie in Anspruch 1 definiert sind, mit a gleich 1, 2 oder 3.

12. Kovalent-nucleophil selbsthärtendes System nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente 2 eines oder mehrere Silane der allgemeinen Formel VI, gegebenenfalls in (vor)kondensierter Form enthält,



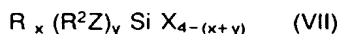
in der die Reste X, R' und R'' gleich oder verschieden und wie in Anspruch 1 definiert sind, mit a gleich 1, 2 oder 3.

13. Kovalent-nucleophil selbsthärtendes System nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin kovalent gebundene Farbstoffe, UV-Absorber oder Biomoleküle enthält.

14. Kovalent-nucleophil selbsthärtendes System nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente 2 eines oder mehrere Amine mit kovalent gebundenen Farbstoffen, UV-Absorbern oder Biomolekülen enthält.



15. Kovalent-nucleophil selbsthärtendes System nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente 1 und/oder 2 als weitere hydrolytisch kondensierbare Verbindungen des Siliciums eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel VII, gegebenenfalls in (vor)kondensierter Form, enthält,



in der die Reste und Indices gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

R<sup>2</sup> = Alkylen oder Alkenylen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome oder -NH-Gruppen unterbrochen sein können,

R'' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

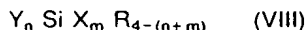
X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR''<sub>2</sub>,

Z = Halogen oder eine gegebenenfalls substituierte Amino-, Amid-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Mercapto-, Cyano-, Alkoxy-, Alkoxycarbonyl-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder Vinylgruppe,

x = 0, 1, 2, oder 3,

y = 0, 1, 2, oder 3, mit x + y = 1, 2 oder 3.

16. Kovalent-nucleophil selbsthärtendes System nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente 1 und/oder 2 als weitere hydrolytisch kondensierbare Verbindungen des Siliciums eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel VIII, gegebenenfalls in (vor)-kondensierter Form, enthält,



in der die Reste und Indices gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR''<sub>2</sub>,

R'' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

Y = ein Substituent mit einem substituierten oder unsubstituierten 1,4,6-Trioxaspiro-[4,4]-nonan-Rest,

n = 1, 2 oder 3,

m = 1, 2 oder 3, mit n + m ≤ 4.

17. Kovalent-nucleophil selbsthärtendes System nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente 1 und/oder 2 als weitere hydrolytisch kondensierbare Verbindungen eine oder mehrere Aluminium-, Titan- oder Zirkoniumverbindungen, gegebenenfalls in (vor)kondensierter Form, der allgemeinen Formel IX und/oder X enthält,



in der die Reste und Indices gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

M = Titan oder Zirkonium

R\* = Halogen, Hydroxy, Alkoxy oder Acyloxy,

k = 1, 2, 3 oder 4, insbesondere 2, 3 oder 4,

l = 0, 1, 2 oder 3, vorzugsweise 0, 1 oder 2,

X = wie im Falle der allgemeinen Formel I definiert,

R = wie im Falle der allgemeinen Formel I definiert.

18. Kovalent-nucleophil selbsthärtendes System nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente 1 und/oder 2 thermisch und/oder strahlungsinduziert copolymerisierbare Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere enthält.

19. Kovalent-nucleophil selbsthärtendes System nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente 1 und/oder 2 selbsthärtend copolymerisierbare

Monomere und/oder Oligomere und/oder Polymere enthält.

- 5 20. Verwendung der kovalent-nucleophil selbsthärtenden Systeme nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19 als Vergußmassen, Klebstoffe, Dichtungsmassen, Beschichtungsmassen, in Formgebungsverfahren, zur Füllstoffherstellung, als Komposit oder Bindemittel, in der Abform- und Verbindungstechnik und zur Herstellung von Fasern oder Folien.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55